

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-292037

(43)Date of publication of application : 07.11.1995

(51)Int.Cl.

C08F138/00

C09K 9/02

C09K 19/38

G02F 1/35

(21)Application number : 06-082843

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 21.04.1994

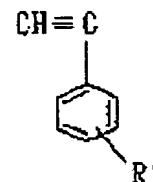
(72)Inventor : OKAMOTO YOSHIO
YASHIMA EIJI

(54) NEW OPTICALLY ACTIVE POLYACETYLENE DERIVATIVE AND ITS PRODUCTION

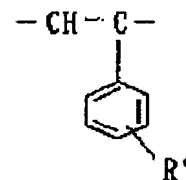
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new optically active polymer material with unique functions.

CONSTITUTION: An optically active polyacetylene deriv. mainly comprising structural units of formula II and having a degree of polymn. of 5 or higher is obtd. pref. by polymerizing an acetylene deriv. of formula I in the presence of an organometallic catalyst. In the formulas, R* is an optically active group. The polyacetylene deriv. has a circular dichroism and is useful as a functional material such as a reagent for optical resolution, a liq. crystal, or a nonlinear optical material.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.07.2003

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-292037

(43) 公開日 平成7年(1995)11月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 138/00	M P U			
C 0 9 K 9/02		Z		
19/38		9279-4H		
G 0 2 F 1/35	5 0 4			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-82843

(22) 出願日 平成6年(1994)4月21日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 岡本 佳男

愛知県名古屋市中区矢田町2-66-222

(72) 発明者 八島 栄次

愛知県西加茂郡三好町三好丘5-1-11,
3-1103

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

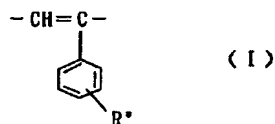
(54) 【発明の名称】 新規な光学活性ポリアセチレン誘導体及びその製造方法

(57) 【要約】

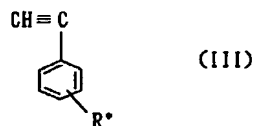
【目的】 ユニークな機能を持つ新規な光学活性高分子物質及びその製造法の提供。

【構成】 式(III) で表されるアセチレン誘導体を有機金属触媒の存在下に重合させて、式(I) で表される構成単位を主体とし、重合度が5以上である光学活性ポリアセチレン誘導体を得る。

【化1】



【化2】

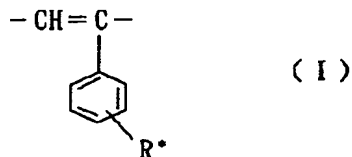
(式中、R^{*} は光学活性な置換基を示す。)

【効果】 円偏光二色性を有し、光学分割剤、液晶、非線形光学材料等の機能材料として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (I) で表される構成単位を主体とし、重合度が 5 以上である光学活性ポリアセチレン誘導体。

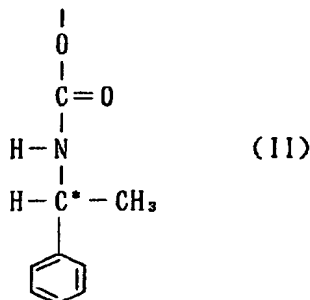
【化 1】



(式中、 R^* は光学活性な置換基を示す。)

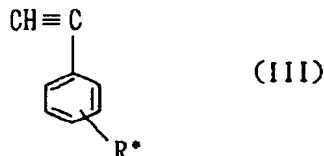
【請求項 2】 式 (I) における R^* が下記式 (II) で表される基である請求項 1 記載の光学活性ポリアセチレン誘導体。

【化 2】



【請求項 3】 式 (III) で表されるアセチレン誘導体を有機金属触媒の存在下に重合させることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の光学活性ポリアセチレン誘導体の製造方法。

【化 3】



(式中、 R^* は光学活性な置換基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な光学活性ポリアセチレン誘導体及びその製造方法に関するものである。更に詳しくは、光学活性な置換基を有するフェニルアセチレン誘導体の重合体及びその製造方法に関するものである。本発明による光学活性ポリアセチレン誘導体は円偏光二色性を有するという独特な性質があり、光学分割剤、液晶、非線形光学材料等の機能材料としての利用が期待される。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 光学活

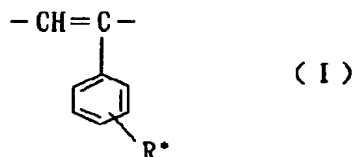
性な高分子物質は、従来から知られている。例えば、特開昭 56-106,907 号公報には光学活性なメタクリル酸トリフェニルメチルの重合体が開示され、この物質はらせん構造を有しており、高い旋光性を示し、光学分割剤とし有用であることが記載されている。又、特開昭 56-167,708 号公報には光学活性なアクリル酸アミドの重合体が開示され、この物質はその分子不斉に基づいて大きな旋光性を示し、光学分割剤として有用であることが記載されている。更に、特開昭 63-1,446 号公報には光学活性なポリ (メタ) アクリルアミド化合物が開示され、この物質は側鎖に光学活性基を有しており、ラセミ体混合物をそれらの光学対掌体に分離するための吸着剤として有用なことが記載されている。そして、特開平 1-79,230 号公報には光学活性な高分子化合物を用いた液晶組成物が開示されている。このように、光学活性な高分子物質は、独特の機能を有しており、いろいろな用途に応用されている。そして、現在、ますます社会的ニーズが高くなって、研究が盛んになされてきている。本発明の目的は、このような背景のもとに、ユニークな機能を持つ新規な光学活性高分子物質及びその製造法を提供することにある。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、下記式 (I) で表される構成単位を主体とし、重合度が 5 以上、好ましくは 50~1000 である光学活性ポリアセチレン誘導体及びその製造方法を提供するものである。

【0004】

30 【化 4】

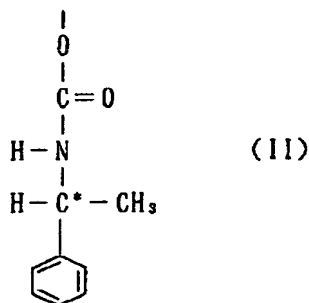


【0005】 (式中、 R^* は光学活性な置換基を示す。) 式 (I) において、 R^* で示される光学活性な置換基としては、下記式 (II) で表される基が例示される。

40

【0006】

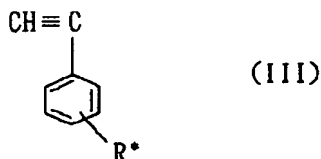
【化 5】



【0007】本発明の光学活性ポリアセチレン誘導体の製造方法としては、式(III)で表されるアセチレン誘導体を、有機溶媒中で有機金属触媒の存在下に重合させる方法等が挙げられる。

【0008】

【化6】



【0009】ここで用いられる有機金属触媒としては、 $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ (NBD=ノルボルナジエン)等が例示される。また本発明の方法に用いられる有機溶媒は、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、アミン類等、重合反応に支障をきたさないものであればいずれでもよい。重合反応温度は0~60°C、重合反応時間は1~50時間が好ましい。

【0010】このようにして得られる本発明の光学活性ポリアセチレン誘導体は円偏光二色性を有するという独特な性質があり、光学分割剤、液晶、非線形光学材料等の機能材料として利用することができる。

【0011】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。

【0012】実施例1

本実施例の合成チャートを、図1に示す。この図1に示した合成チャートを参照しながら、以下説明する。

モノマーの合成

4-(ジメチル-*t*-ブチルシロキシ)-ヨウ化ベンゼン(1) 18.2g (54.4mmol)をパラジウム触媒存在下、トリエチルアミン 120ml中、2-ヒドロキシ-2-メチル-3-ブチン5.45g (64.8mmol)と反応させ、生成物をシリカゲルによるカラムクロマトグラフィー(溶離液はジエチルエーテル/*n*-ヘキサン=1/2)で精製した後、4-[4-(ジメチル-*t*-ブチルシロキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-3-ブチン(2) 14.3gを得た(収率90%)。これをトルエン60ml中、NaH

4.9gと100°Cで8時間反応させて、4-(ジメチル-*t*-ブチルシロキシ)-フェニルアセチレン(3) 5.6g (24mmol)を得た(収率50%)。精製は減圧蒸留により行った。沸点は0.35mmHg下で88°Cであった。次に4-(ジメチル-*t*-ブチルシロキシ)-フェニルアセチレン(3) 4.2g (24mmol)をテトラヒドロフラン(THF)64ml中、テトラブチルアンモニウムフルオリド(1.0M-THF溶液) 54mlと反応させ、ジメチル-*t*-ブチルシリル基を脱保護した後、溶媒を除去し、生成物をシリカゲルによるカラムクロマトグラフィー(溶離液はジエチルエーテル/*n*-ヘキサン=1/4)で精製後、触媒量のピリジン 0.3ml存在下、(R)-(+)-フェネチルイソシアナート 2.8g (19mmol)と反応させ、生成物をエーテル/*n*-ヘキサン=2/1で再結晶し、(R)-(+)-[4-エチニルフェニル(1-フェニルエチル)カルバメート](4) 2.4gを得た(収率50%)。図2に得られた(R)-(+)-[4-エチニルフェニル(1-フェニルエチル)カルバメート](4)の¹H-NMRスペクトルを示す。

【0013】融点: 123.5-124.5 °C

20 比旋光度: $[\alpha]_D^{25} = 134^\circ$ (THF, $c = 0.94 \text{ g/dl}$)

¹H-NMR (δ , CDCl₃): 1.57(d, 3H), 3.04(s, 1H), 4.85-4.95(m, 1H), 5.2-5.38(m, 1H), 7.1(d, 2H), 7.26-7.4(m, 5H), 7.45(d, 2H)

ポリアセチレン誘導体の合成

上記のようにして得られた(R)-(+)-[4-エチニルフェニル(1-フェニルエチル)カルバメート](4) 1.0g (3.84mmol)を、触媒として $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ (NBD=ノルボルナジエン) 17.7mg ($3.84 \times 10^{-2} \text{ mmol}$)を用いて、トリエチルアミン7ml-トルエン3ml中、30°Cで19時間重合させ、光学活性ポリアセチレン誘導体(5)を0.91g得た(収率91%)。ポリスチレンを標準サンプルとするGPC(溶離液はTHF)より求めた数平均分子量(M_n)は約33,000、分子量分布(M_w/M_n)は5.6であった。光学活性ポリアセチレン誘導体(5)は、黄色の固体で、紫外-可視領域に吸収を有し、この領域に円偏光二色性(CD)ピークを示した。このポリマーの紫外-可視(UV-VIS)スペクトルを図3に、CDスペクトルを図4に示す。

【0014】UV-VIS: (560nm~; $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})(\epsilon)$) = 400(2950), 328(3530), 256(7760)

CD: ($\lambda(\text{nm})([\theta](\text{degree cm}^2/\text{dmol}))$): 440 (1.3×10^3), 421(0), 370 (-1.05×10^4), 343(0), 318 (1.13×10^4), 288(0), 268 (-1.48×10^4), 259 (-1.23×10^4), 244 (-1.43×10^4), 227(0)

【0015】

【発明の効果】本発明は、新規な光学活性ポリアセチレン誘導体及びその製造方法を提供するものであり、本発明の光学活性ポリアセチレン誘導体は、円偏光二色性を有するというユニークな性質があり、光学分割剤、液晶、非線形光学材料等の機能材料として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の合成チャートである。

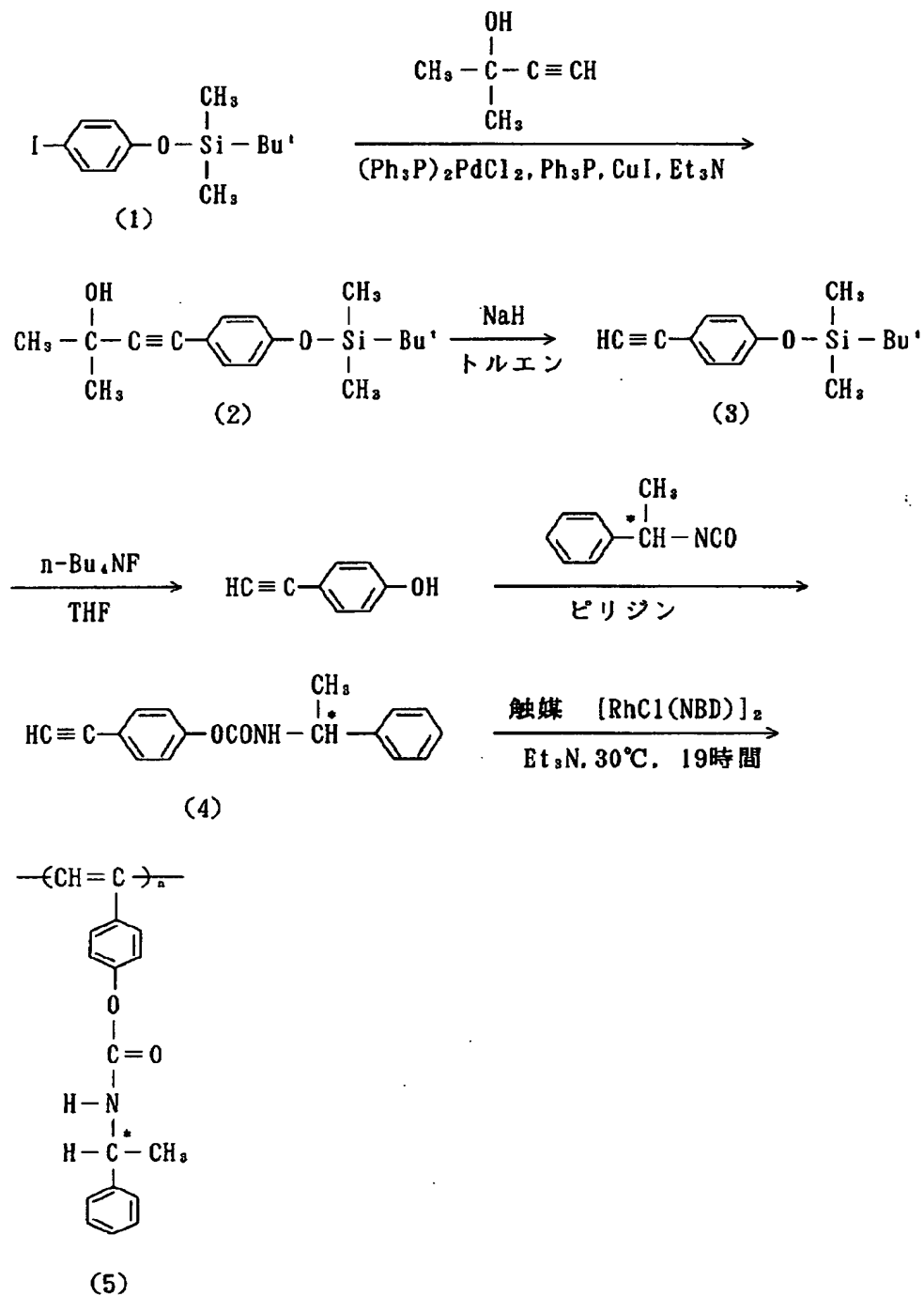
【図2】 (R) - (+) - [4-エチニルフェニル (1-フェニルエチル) カルバメート] (4) の¹H-NMRスペクトルである。

*【図3】 光学活性ポリアセチレン誘導体(5)の紫外-可視スペクトルである。

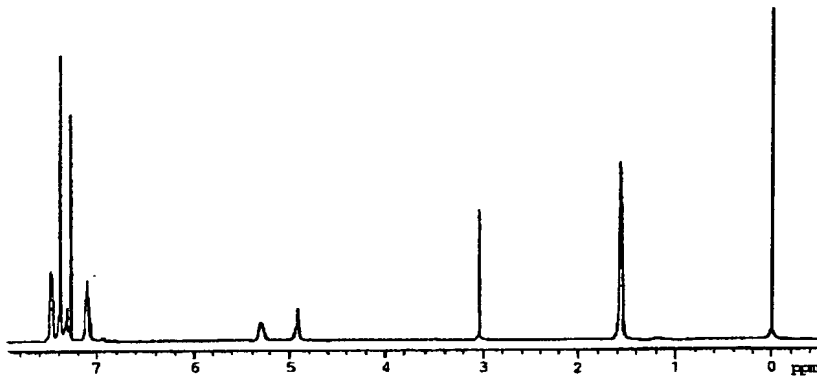
【図4】 光学活性ポリアセチレン誘導体(5)のCDスペクトルである。

*

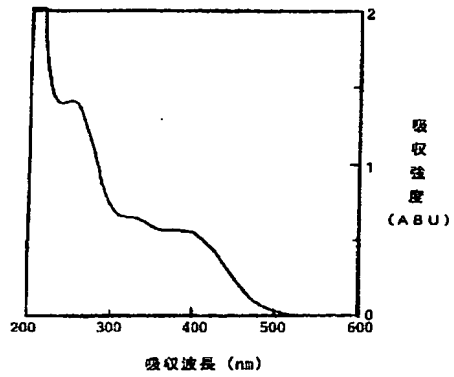
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

